

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-124442  
 (43)Date of publication of application : 30.09.1981

(51)Int.CI.

B01J 23/56  
 // B01D 53/36  
 B01J 21/06  
 B01J 21/10  
 B01J 23/10

(21)Application number : 55-028953

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 06.03.1980

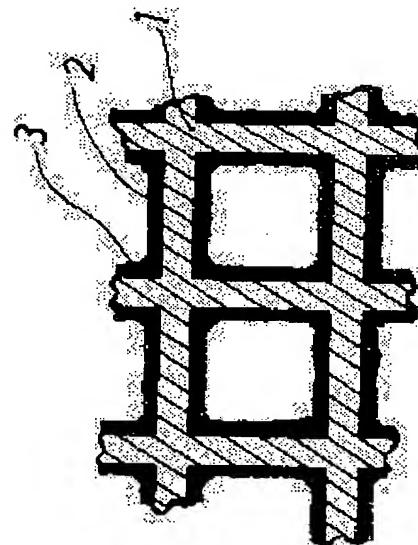
(72)Inventor : FUJITANI YOSHIYASU  
 MURAKI HIDEAKI  
 KONDO SHIRO  
 TOMITA MAKOTO  
 NAKAMURA TAMOTSU  
 YOKOTA KOJI  
 SOFUGAWA HIDEO

## (54) CATALYST FOR CLEANING OF EXHAUST GAS

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To clean all of harmful components present in exhaust gas with high efficiency by attaching such catalyst components as cerium oxide, platinum, and palladium to a support obtained by forming a porous layer of an oxide on the surface of a honeycomb structure, etc.

**CONSTITUTION:** A support 2 of a porous layer composed of zirconium oxide powder or a mixture of the zirconium oxide powder and one of alumina, alumina-magnesia spinel, and cerium oxide powder is formed on the surface of a fire-proof base material 1 of a honeycomb structure, etc. And, a catalyst component 3 composed of any one or both of cerium oxide and platinum or palladium is attached to the said support. The catalyst thus obtained is excellent in durability and capable of cleaning NO<sub>x</sub>, CO, and hydrocarbons present in exhaust gas discharged from internal combustion engine, etc., with high efficiency.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭56—124442

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 23/56  
// B 01 D 53/36  
B 01 J 21/06  
21/10  
23/10

識別記号

厅内整理番号  
7624-4G  
7404-4D  
7202-4G  
7202-4G  
7624-4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月30日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 排気ガス浄化用触媒

⑮ 特 願 昭55—28953

⑯ 出 願 昭55(1980)3月6日

⑰ 発明者 藤谷義保

名古屋市緑区鳴海町字篠ノ風3  
番地の99

⑰ 発明者 村木秀明

名古屋市天白区天白町大字植田  
字梅森坂4番地の895

⑰ 発明者 近藤四郎

愛知県愛知郡東郷町大字和合字

牛廻間137番地の2

⑰ 発明者 富田良

大府市共栄町6丁目218番地

⑰ 発明者 中村保

名古屋市緑区鳴子町二丁目68番  
地

⑰ 出願人 株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫  
字横道41番地の1

⑰ 代理人 弁理士 高橋祥泰 外3名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 耐火性物質よりなるハニカム構造体等の基体の表面に、酸化ジルコニウム粉末、または該粉末とアルミナ、アルミナ・マグネシア・スピネル、酸化セリウムの一種又は二種以上の粉末との混合粉末から成る多孔質層を形成してなる担体に、酸化セリウムと白金、パラジウム、ロジウムを用いたものとを担持させてなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

(2) 多孔質層は基体に対して5ないし40重量%形成されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の排気ガス浄化用触媒。

(3) 多孔質層の厚みは0.05ないし0.5mmであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の排気ガス浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、内燃機関等から排出される排気ガス中の有害成分である窒素酸化物、一酸化炭素および炭化水素を高能率で浄化することができる排気ガス浄化用触媒に関する。

上記のごとき排気ガス中の有害成分の浄化用触媒としては、現在種々のものが提案されており、そのうちアルミナ担体に担持させる触媒成分として白金、パラジウム、ロジウムを用いたものが比較的優れた浄化活性を有するとされている。

しかしながら、白金或いはパラジウムのみからなる単体触媒では、特に窒素酸化物の浄化率が悪い。そこで、白金とロジウム、パラジウムとロジウムとからなる複合触媒が実用に供されている。しかし、ロジウムは地殻上の存在量が白金の5分の1ないし10分の1とされており、その使用量は極力少なくする必要がある。

このように、種々の提案がなされている従来の触媒は、自動車排気ガスの浄化に要求される、上記有害成分である三成分を高能率で浄化すること並びに経済的に安価であるという要求を未だ満足

させることができない。

本発明は、かかる問題点を克服することを目的としてなされたものである。

即ち、本発明は、耐火性物質よりなるハニカム構造体等の基体の表面に酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )の粉末、または膨粉末とアルミナ( $Al_2O_3$ )、アルミナ・マグネシア・スピネル( $MgAl_2O_4$ )、酸化セリウム( $CeO_2$ )の一種又は二種以上の粉末との混合粉末からなる多孔質層を形成して組体となすと共に、該組体に触媒成分としての酸化セリウムおよび白金( $Pt$ )、パラジウム( $Pd$ )の一方又は双方を担持させてなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒にある。即ち、本発明の触媒は、図面に示すごとく、ハニカム構造体等の基体1の表面に上記多孔質層2が形成され、該多孔質層2の中に上記触媒成分3が担持されてなるものである。

本発明によれば、前記有害成分である窒素酸化物( $NO_x$ )、一酸化炭素(CO)および炭化水素(HC)を高活性で浄化することができる触媒を提供

成分担持の能力を要求されない。そのため、基体には、強度を重視した材料を用いることができ、触媒全体の耐久性が向上する。

本発明において、多孔質層を設けるための基体に関して、その材料としては、コーナーエライト、ムライト、シリコンカーバイト、ローブルミナ等の耐火性物質を用いる。また、基体の構造は、ハニカム状、柱状、ペレット状等任意である。なお、本発明においては、ハニカム構造体の場合が、最も良い効果を発揮する。

また、組体の表面層となる多孔質層に関して、その材料としては、酸化ジルコニウム粉末又は該粉末とアルミナ、アルミナ・マグネシア・スピネル、酸化セリウムの一種又は二種以上の粉末との混合粉末を用いる。また、上記アルミナとしては、 $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ等がある。しかして、これらの粉末による多孔質層の形成は、先ずこれらの粉末に、結合剤としての硝酸アルミニウム、増粘剤としてのポリビニルアルコール等と水とを添加し、混合した後、得られた混合物を上記基体

供することができる。該触媒は、特に、空燃比(内燃機関へ送入するガソリンに対する空気の重量比)が1.5ないし1.55の範囲内で運転される内燃機関からの排気ガスの前記有害成分の同時に浄化に優れた効果を発揮する。

さらに、本発明の触媒は、酸化ジルコニウム粉末を含有する多孔質体に触媒成分としての酸化セリウムおよび白金、パラジウムの一方又は双方を担持させてなるものである故、内燃機関からの排出ガス中の使用に対しても高い耐久性を有する。このように、本発明にかかる触媒が、上記のごとき優れた浄化能力と耐久性とを発揮するのは、組体中には酸化ジルコニウムが、触媒成分中には酸化セリウムが含有されており、この両者が相乗的に効果を発揮するためと考えられる。

また、本発明の触媒は、前記のごとき触媒成分を用いるので、ロジウムを使用する触媒に比して安価である。

また、本発明においては、骨格とも言うべき基体の上に多孔質層を設けているので、基体は触媒

の表面に付着させ、乾燥し、600ないし900度の高温において加熱し、上記粉末を焼結させることにより行なう。上記混合物の基体表面への付着は、例えば、上記混合物のスクリー液中に基体を浸漬することにより行なう。

なお、上記の多孔質層の材料の中、酸化ジルコニウム粉末と上記他の粉末との混合粉末を用いた場合には、酸化ジルコニウム粉末のみの場合に比して、浄化活性も向上し、また安価に製造できるという利点を有する。

また、アルミナ・マグネシア・スピネル粉末を酸化ジルコニウム粉末と共に用いた場合には、機械的強度も高く、高温における耐久性にも一層優れた触媒を提供することができる。即ち、この $MgAl_2O_4$ スピネルは、高温における機械的強度も高く、また高温において使用しても結晶構造の変化を生ぜず、該変化に伴う表面積の減少、強度の低下がなく、高温における触媒活性の耐久性に一層優れた効果を発揮する。

基体上に形成する多孔質層は、基体に対して5

ないし40重量%とすることが好ましい。また、多孔質層は、ほぼ均一に0.05ないし0.5mmの厚みに形成することが好ましい。

また、上記多孔質層の平均孔径は0.01ないし2μであることが好ましい。かかる平均孔径の範囲を外れた場合には排気ガス浄化用触媒として優れた活性を發揮することが困難である。

次に、上記多孔質層に前記の触媒成分を担持させることについて述べる。

まず、酸化セリウムの担持量に関しては、基体と多孔質層とからなる担体1/6に対して5ないし100タ/モとすることが好ましい。上記の量以下では浄化活性が低くなり、上記以上ではそれ以上担持させてもそれに見合うだけの活性の向上が見られない。

なお、上記の基体と多孔質層とからなる担体1/6は、ペレット状では約600ないし1000φ、ハニカム状では約500ないし900φである。

また、白金とパラジウムに関しては、担体1/6に対するこれらの方又は双方の重量(%)が0.01

ないし50タ/モであることが好ましい。0.01タ/モ以下では、前記浄化活性が低くなり、50タ/モ以上ではそれ以上担持させてもそれに見合うだけの活性の向上が見られない。

なお、上記担体は基体と多孔質層とからなるが、多孔質層は前記のごとく薄い厚みなので、担体と基体の体積は余り差異がない。また、基体、担体ともに、その体積はハニカム構造、ペレット構造とは関係なく、その全体の見掛け体積をいう。

次に、上記触媒成分を担持するに当っては、実施例に示すごとく、各触媒成分の原料例えは硝酸第一セリウム[ $Ce(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ ]、塩化第一セリウム[ $CeCl_4 \cdot 7H_2O$ ]、硝酸パラジウム[ $Pd(NO_3)_2$ ]、硝酸白金[ $Pt(NO_3)_4$ ]、塩化白金酸[ $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ]等の溶液を用い、これらの溶液中に多孔質層を浸漬し、乾燥、焼成する。この焼成によって、上記原料はそれぞれ相当する  $CeO_2$ 、 $Pt$ 、 $Pd$ に変化し、多孔質層に含め担持される。

#### 実施例1

しては、酸化セリウム( $CeO_2$ )については硝酸第一セリウムの、白金については硝酸白金の、パラジウムについては硝酸パラジウムの各水溶液を用いた。また、上記触媒成分を担持させる場合には、先ず酸化セリウムを、次いで白金、パラジウムの一方又は両方を順次担持させる手段を取った。なお、上記の各硝酸塩は前記の焼成により変化して、上記の各触媒成分となり担体中に担持される。

このようにして、第1表に示すごとき、本発明にかかる触媒並1~5を調製した。

なお、第1表の触媒成分担持量は、担体1/6に対する触媒成分の重量(%)で示した。

また、上記のごとくして作製した触媒は、図面に示すごとく、コーナーフライト製のハニカム構造体からなる基体1の表面に、上記多孔質層2が形成され、該多孔質層2の内部に上記触媒成分3が含められて成るものである。

次に、これらの触媒の耐久性を評価するため、これら触媒を、理論空燃比( $A/F = 14.6$ )を中心とし、その上下に空燃比0.8づつ1秒の周期で変

ハニカム構造体を基体とし、該ハニカムを構成する層の表面に酸化ジルコニウム粉末の多孔質層を形成し、該多孔質層に酸化セリウム( $CeO_2$ )および白金( $Pt$ )、パラジウム( $Pd$ )の一方又は双方からなる触媒成分を担持させ、触媒を調整した。次いで、高温の排気ガス中での耐久テストをした後、活性を測定した。

上記のハニカム構造体は、コーナーフライトから成るもので、セル厚み0.15mm、セル数300/in<sup>2</sup>であった。上記酸化ジルコニウムの多孔質層の形成は、平均粒径1μの酸化ジルコニウム粉末ペイントとしての硝酸アルミニウム、および増粘剤としてのポリビニルアルコールと水とから成るスラリー液中に上記ハニカム構造体を浸漬し、上記粉末を該構造体の表面に付着させ、次いで900℃で4時間加熱焼結することによって行なった。酸化ジルコニウム粉末の多孔質層は厚み0.2ないし0.3mmで、コーナーフライトのハニカム700φに対して70φ形成されていた。

次に、上記の触媒成分を担体に担持させるに際

化させながら運転した内燃機関からの排気ガス中に、800℃で100時間放置した。また、この触媒層を通過する排気ガスの空間速度は25000/時とした。

次いで、上記耐久テストを終えた触媒についてその浄化活性を評価した。

即ち、上記触媒を石英管に充填し、400℃に加熱保持しておき、これに自動車の内燃機関からの排気ガスを、空間速度30.000/時で導入した。上記排気ガスは、内燃機関を、理論空燃比を中心に、その上下に空燃比0.8づつ、2秒の周期で変化させつつ運転した場合のものであった。この空燃比の変化は、幅が広くかつ周期も長いので、触媒活性の測定としては、より過酷な条件である。なお、上記運転における排気ガス中の有害成分の平均濃度は、容積比で、大体、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)が0.1%，一酸化炭素(CO)0.62%，炭化水素(HC)0.05%，二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)1.2%，水蒸気(H<sub>2</sub>O)0.2%，酸素(O<sub>2</sub>)0.54%，水(H<sub>2</sub>O)1.5%，亞硝酸素(N<sub>2</sub>O)であった。

化活性を有していることが分る。特に、本実施例では前記のごとき過酷な耐久テストをした後に、更に空燃比が過酷な条件において活性の測定をしているが、本発明の触媒はこのような条件でも高活性を發揮することが分る。また、多孔質層に酸化ジルコニウムを使用しなかった場合に比して高い浄化活性を有していることが分る(次に示す第3、4表の比較例と比較する)。

#### 実施例2

実施例1に示したものと同じハニカム構造体を基体とし、その表面に酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)粉末と、δ-アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ε-アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、アルミナ・マグネシア・スピネル(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)の粉末の一種又は二種以上との混合粉末を焼結してなる多孔質層を形成し、次いで該多孔質層に触媒成分を担持させた。得られた触媒について、耐久テストを行なった後、浄化活性を測定した。

各触媒の多孔質層に用いた上記混合粉末の種類、および基体に対する重量割合(%)は、第3

上記の浄化活性は、上記有害成分が除去された率(浄化率)により評価した。その結果を第2表に示す。

第1表

触媒番号	触媒成分担持量(%)			本発明
	CeO <sub>2</sub>	Pd	Pt	
1	51.6	3.0	—	
2	51.6	3.0	0.5	
3	51.6	—	5.0	
4	77.4	3.0	—	
5	77.4	3.0	0.5	

第2表

触媒番号	1	2	3	4	5
	HC	85	87	82	86
CO	95	95	96	96	95
NO <sub>x</sub>	88	87	90	89	91

上記より知られるごとく、本発明にかかる触媒は、いずれの有害成分についても著しく高い浄

化活性を有していることが分る。特に、本実施例では前記のごとき過酷な耐久テストをした後に、更に空燃比が過酷な条件において活性の測定をしているが、本発明の触媒はこのような条件でも高活性を發揮することが分る。また、多孔質層に酸化ジルコニウムを使用しなかった場合に比して高い浄化活性を有していることが分る(次に示す第3、4表の比較例と比較する)。

なお、比較のために、多孔質層に酸化ジルコニウムを含まず、他は同様にして調整した比較触媒(本日1～S8)についても、上記と同様に耐久テストを行ない、浄化活性評価を行なった。

この比較触媒についても前記第3、4表に示した。

第3表、4表より知られるごとく、本発明にかかる触媒は、比較触媒に比して高い浄化率を発揮することが分る(例えば、本日6とS1、本日8とS5、本日10とS4、本日12とS6)。

第3表

触媒 No.	多孔質層成分( wt % )				
	ZrO <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaO <sub>2</sub>
6	5	5	—	—	—
7	5	5	—	—	—
8	5	—	5	—	—
9	5	—	5	—	—
10	5	—	—	5	—
11	5	—	—	5	—
12	5	—	—	—	5
13	5	3	—	4	—
14	5	—	—	10	—
15	10	—	—	5	—
16	10	—	—	5	—
S1	—	10	—	—	—
S2	な	10	—	—	—
S3	—	5	5	—	—
S4	—	—	—	10	—
S5	し	—	10	—	—
S6	—	—	—	—	10
S7	—	5	—	—	5
S8	—	—	—	10	5

本発明 比較例

第4表

触媒 No.	触媒成分担持量(g/g)			浄化率(%)		
	CaO <sub>2</sub>	Pd	Pt	HC	CO	NO <sub>x</sub>
6	51.6	5.0	—	84	95	89
7	51.6	—	3.0	83	97	91
8	51.6	5.0	—	86	95	90
9	51.6	—	3.0	88	96	92
10	51.6	3.0	—	90	97	90
11	51.6	—	3.0	90	96	95
12	20.8	3.0	0.5	89	97	94
13	51.6	3.0	0.5	89	96	93
14	51.6	3.0	0.5	92	97	92
15	51.6	3.0	—	95	95	95
16	51.6	3.0	0.5	96	96	96
S1	51.6	3.0	—	74	88	75
S2	51.6	—	3.0	75	89	78
S3	51.6	3.0	0.5	74	85	76
S4	51.6	3.0	—	80	86	78
S5	51.6	3.0	—	75	90	74
S6	10.4	3.0	0.5	78	84	76
S7	20.8	3.0	0.5	74	88	79
S8	18.9	5.0	0.5	75	82	73

本発明 比較例

## 4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明の実施例における触媒の断面図を示す。

1 - 基体, 2 - 多孔質層, 3 - 触媒成分

特許出願人

株式会社 豊田中央研究所

代表取締役 小松 登

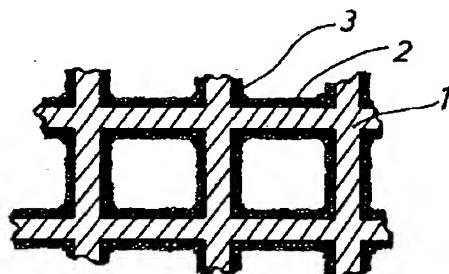
代理人

弁理士 高橋 祥泰

弁理士 大川 宏

弁理士 高橋 克彦

弁理士 杉本 勝



⑦発明者 横田幸治  
名古屋市天白区久方二丁目13番  
地  
⑧発明者 曽布川英夫  
名古屋市天白区久方二丁目13番  
地